

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日 OCT 19 2001
Date of Application: 2000年 9月26日

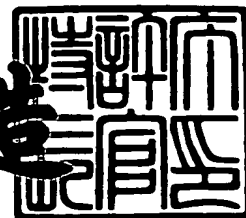
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-291539

出 願 人
Applicant(s): ホーヤ株式会社

2001年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3061576

【書類名】 特許願

【整理番号】 A05116H

【提出日】 平成12年 9月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 3/16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 鄒 学禄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 俵山 博匡

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100092635

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007663

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 2 9 1 5 3 9

【包括委任状番号】 9803325

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】 光学ガラス、光学部品、精密プレス成形素材、及びガラス成形品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モル％表示したときに、ガラス成分として、

P_2O_5 を 12～34％、

B_2O_3 を 0.2～15％

（但し、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が 15～35％）、

WO_3 を 2～45％、

Nb_2O_5 を 0～25％、

TiO_2 を 0～10％

（但し、 WO_3 と Nb_2O_5 と TiO_2 の合計含有量が 20～45％）、

BaO を 0～25％、

ZnO を 0～20％

（但し、 BaO と ZnO の合計含有量が 30％未満）、

Li_2O を 2～30％、

Na_2O を 2～30％、

K_2O を 0～15％

（但し、 Li_2O と Na_2O と K_2O の合計含有量が 10～45％）、

CaO を 0～10％、

SrO を 0～10％、

Al_2O_3 を 0～5％、

Y_2O_3 を 0～5％、

Sb_2O_3 を 0～1％、

As_2O_3 を 0～1％含み、

前記成分の合計含有量が 94％以上であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項 2】 P_2O_5 、 B_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 BaO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を必須成分とし、前記必須成分からなる組成または前記組成に Sb_2O_3 を加えた組成を有することを特徴とする請求項 1 に記載の光学ガラス。

【請求項 3】 含有する酸素原子の密度が $4.2 \times 10^{22} \sim 5.2 \times 10^{22}$ 個 / cm^3 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学ガラス。

【請求項 4】 P_2O_5 、 B_2O_3 、 W_2O_6 及びアルカリ金属酸化物を含み、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が15～35モル%であり、 W_2O_6 の含有量が2～45モル%であり、かつ含有する酸素原子の密度が $4.2 \times 10^{22} \sim 5.2 \times 10^{22}$ 個 / cm^3 であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項 5】 Li_2O を2～30%含む請求項 4 に記載の光学ガラス。

【請求項 6】 実質的に GeO_2 を含まない請求項 1～5のいずれか一項に記載の光学ガラス。

【請求項 7】 ガラス転移温度 T_g が 530°C 以下および／または屈伏点温度 T_s が 580°C 以下であることを特徴とする請求項 1～6のいずれか一項に記載の光学ガラス。

【請求項 8】 屈折率 n_d が1.7～2.0、アッペ数 v_d が20～32であることを特徴とする請求項 1～7のいずれか一項に記載の光学ガラス。

【請求項 9】 液相温度が 970°C 以下であることを特徴とする請求項 1～8のいずれか一項に記載の光学ガラス。

【請求項 10】 請求項 1～9のいずれか一項に記載の光学ガラスよりなる光学部品。

【請求項 11】 請求項 1～9のいずれか一項に記載の光学ガラスよりなる精密プレス成形素材。

【請求項 12】 流出パイプより流出する溶融ガラスを所定重量、型で受け、請求項 1～9のいずれか一項に記載の光学ガラスからなる精密プレス成形素材を作製することを特徴とする精密プレス成形素材の製造方法。

【請求項 13】 請求項 11に記載の精密プレス成形素材または請求項 12に記載の製造方法によって作製された精密プレス成形素材を加熱、精密プレス成形してガラス成形品を作製することを特徴とするガラス成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、研削、研磨を必要とせず目的とする最終製品の形状を精密に成形し得る精密プレス成形に適用可能であり、かつ高屈折率高分散特性を備えた光学ガラス、このガラスからなる光学部品、このガラスからなるプレス成形素材及びその製造方法、並びに上記素材を用いたガラス成形品の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

高屈折率・高分散の光学ガラスからなる非球面レンズなどの光学部品を精密プレス成形によって作製する技術は、光学設計上、非常に重要な光学部品を生産性よく作製する技術として有効である。そのため、上記技術に適用可能な光学ガラスに関する発明が幾つか特許出願され、公開されている。しかし、これらの公開特許出願に記載されたガラスは、プレス温度を低温化して精密プレス成形用金型の寿命を長くするために、光学ガラス組成に多量の酸化鉛を含有させている。例えば特開平1-308843号公報にはPbOを30～58重量%含有する精密プレス用光学ガラスが、また、特開平7-247135号公報にはPbOを25～54重量%含有する低融点光学ガラスがそれぞれ開示されている。しかし、通常、精密プレス成形は、金型の酸化を防ぐために不活性雰囲気或いは弱還元雰囲気のもとで行われており、ガラス成分中に酸化鉛が多量に含まれている前述のガラスを精密プレスした場合、ガラス表面にある酸化鉛が還元されガラス表面に金属鉛として析出してしまふ。さらに、プレス成形を繰返し行ううちに、析出した金属鉛が型の成形面に付着するなどして成形面の面精度が低下し、成形品の転写面の面精度が維持されなくなってしまう。そのため、型に付着する金属鉛を取り除くメンテナンスが必要となり、量産化には不適當である。また、金属鉛が成形された光学部品の表面に析出して曇りが生じ、光学部品としては不良品となってしまう。また、多くの酸化鉛を含有する上記の光学ガラスの溶解では環境汚染も大きな問題となる。従って、前述の特開平1-308843号公報及び特開平7-274135号公報に開示されているガラスは、精密プレス用ガラスとして適當ではない。

【 0 0 0 3 】

また、現在市販されている光学ガラスの中には、酸化鉛を含まずに軽量化した高屈折率高分散光学ガラスがある。しかし、これらのガラスは、精密プレス成形

温度がおおよそ650℃以上と高いため、精密プレス成形に使用すると、精密プレス成形用型材を著しく劣化させてしまい、量産化が非常に困難である。また、ガラス自体も不安定であるため、精密プレス中にプレスされているガラス中に結晶が析出しやすく、たとえ高温に耐える型材を使用したとしても、精密プレス成形の歩留まりが非常に悪いという問題がある。このように、精密プレス成形温度が高ければ高いほど型材の酸化や劣化の問題が生じ、面精度の保持が難しくなり、精密プレス成形による光学部品の量産化は困難になる。従って、精密プレス成形用の高屈折率・高分散光学ガラスの転移温度や屈伏点温度はできるだけ低いことが要求される。

【 0 0 0 4 】

このようなプレス成形温度の低温化を目的とするガラスとして特開平5-51233号公報に記載のガラスがある。このガラスは、重量%表示で、 SiO_2 : 10-20%、 GeO_2 : 3-15%、 B_2O_3 : 0-7%、かつ SiO_2 、 GeO_2 、及び B_2O_3 の合計量は20-27%、 TiO_2 : 19-29%、 Nb_2O_5 : 17-29%、 BaO : 0-7%、かつ Nb_2O_5 、 TiO_2 、及び BaO の合計量は44-54%、 Li_2O : 0-3%、 Na_2O : 7-18%、 K_2O : 0-22%、 Cs_2O : 0-20%、かつ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、及び Cs_2O の合計量は24-33%の組成で、屈伏点温度550℃以下、屈折率が1.76以上、アッペ数が26.5以下で高屈折率高分散光学ガラスである。しかるに、このガラスは低温化の目的は達成しているものの、多量の TiO_2 を含むためガラスが着色するという問題があり、さらに量産化に際してのガラスの溶融性及び安定性などにも問題がある。また、必須成分である GeO_2 は非常に高価的な成分であるため、光学部品の低コスト化に不適である。さらに、特開平5-51233号公報に記載のガラスは、液相温度が高く、軟化点付近での失透傾向も強いため、精密プレス用ガラスプリフォームの作成も困難であり、精密プレス用ガラスとしては不適當である。

【 0 0 0 5 】

また、高屈折率及び高分散特性を有するとともに、低い温度でガラスが失透せずに軟化してプレス成形することが可能であり、かつ液相温度が低く安定性に優れた光学ガラスを提供することを目的とする発明が特開平7-97234号公報に開示されている。この公報に記載されたガラスは、重量%で表示して、 P_2O_5 を 2

～29%、 Na_2O を2～25%、 Nb_2O_5 を4以上22%未満、 WO_3 を20～52%含むことを特徴とする低融点光学ガラス及び重量%で表示して、 P_2O_5 を12～32%、 B_2O_3 を0.5～16%、 Li_2O を0.3～6%、 Na_2O を2～22%、 Nb_2O_5 を8～52%含むことを特徴とする低融点光学ガラスである。

これらの光学ガラスは、確かに高屈折率及び高分散特性を有するとともに、低い温度でガラスが失透せずに軟化してプレス成形することが可能であり、かつ液相温度が低く安定性に優れた光学ガラスである。しかるに、この光学ガラスは、 Nb_2O_5 及び WO_3 の含有量が多く、ガラスが着色するという課題があった。また、近年、デジタルカメラやビデオ等の小型化がさらに進められており、光学系をよりシンプルにする要求が強くなっている。これを受けて、従来にも増して高屈折率及び高分散特性を有する光学ガラスをプレス成形により大量生産することが非常に望まれており、上記光学ガラスでは、屈折率及び分散特性がまだ不足している。

【0006】

通常のプレス成形は、ガラスの屈伏点温度よりおよそ20～60℃高い温度範囲で実施される。ガラスの屈伏点温度が600℃を超えると、プレス温度は620℃以上となるため、ガラスの表面に付着しているOHは型材と反応して分解してしまう。このような分解反応はプレス成形されたガラスレンズの表面に多数の泡を残してしまう。そのため、精密成形された光学部品の転写面の面精度を維持することが困難になるばかりでなく、型材の表面に傷をつけてしまい、量産化に不適當である。

【0007】

このような状況下、本発明は、精密プレス成形品の量産化に適用可能な高屈折率及び高分散特性、主として屈折率 n_d が1.7～2.0、アッペ数 v_d が20～32の範囲の光学恒数を有する光学ガラス、並びにこの光学ガラスからなる光学部品及び精密プレス成形素材を提供することを目的とする。さらに、本発明は、上記光学ガラスからなる精密プレス成形素材の製造方法及び精密プレス成形品の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、種々の実験を基に検討した。その結果、ガラスに nd が1.7以上の高屈折率特性及びアッペ数で32以下となる高分散特性を持たせるには、ガラス構造内部の酸素原子の数密度を一定範囲に保つとともに、その中の架橋酸素イオン数を可能な限り減らすことが好ましい、という知見を得た。そして、この知見に基づき、 P_2O_5 と B_2O_3 をフォーマーとするガラスに比較的多量の WO_3 を導入し、これによってフォーマーの P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量を35モル%以下に減らすことができ、その結果、上記要求を満たすとともに安定性や量産性に優れた光学ガラスとして、架橋酸素イオン数が少ない $P_2O_5-B_2O_3-WO_3$ -アルカリ金属酸化物系ガラスを新規に開発し、本発明を完成するに至った

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の第1の態様は、モル%表示したときに、ガラス成分として、 P_2O_5 を12~34%、 B_2O_3 を0.2~15%（但し、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が15~35%）、 WO_3 を2~45%、 Nb_2O_5 を0~25%、 TiO_2 を0~10%（但し、 WO_3 と Nb_2O_5 と TiO_2 の合計含有量が20~45%）、 BaO を0~25%、 ZnO を0~20%（但し、 BaO と ZnO の合計含有量が30%未満）、 Li_2O を2~30%、 Na_2O を2~30%、 K_2O を0~15%（但し、 Li_2O と Na_2O と K_2O の合計含有量が10~45%）、 CaO を0~10%、 SrO を0~10%、 Al_2O_3 を0~5%、 Y_2O_3 を0~5%、 Sb_2O_3 を0~1%、 As_2O_3 を0~1%含み、前記成分の合計含有量が94%以上であることを特徴とする光学ガラスである。

【 0 0 1 0 】

本発明の第2の態様は、必須成分として P_2O_5 、 B_2O_3 、 WO_3 、アルカリ金属酸化物を含むとともに、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が15~35モル%、 WO_3 の含有量が2~45モル%であって、含有する酸素原子の密度が $4.2 \times 10^{22} \sim 5.2 \times 10^{22}$ 個/ cm^3 であることを特徴とする光学ガラスである。

【 0 0 1 1 】

本発明の第3の態様は、第1の態様または第2の態様の光学ガラスよりなる光学部品である。

本発明の第4の態様は、第1の態様または第2の態様の光学ガラスよりなる精密

プレス成形素材である。

そして、本発明の第5の態様は、流出パイプより流出する溶融ガラスを所定重量、型で受け、第1の態様または第2の態様の光学ガラスからなる精密プレス成形素材を作製することを特徴とする精密プレス成形素材の製造方法である。

さらに、本発明の第6の態様は、第3の態様の精密プレス成形素材または第4の態様の方法によって作製された精密プレス成形素材を加熱、精密プレス成形してガラス成形品を作製することを特徴とするガラス成形品の製造方法である。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一形態について説明する。

本発明の第1及び第2の態様の光学ガラスは、いずれも、屈折率 n_d が1.7～2.0及びアッペ数 v_d が20～32の光学恒数を有する。さらに、本発明の第1及び第2の態様の光学ガラスは、いずれも、ガラス転移温度 T_g が530℃以下であり、屈伏点温度 T_s が580℃以下であり、精密プレス成形に好適な光学ガラスである。

本発明の第1及び第2の態様の光学ガラスは、屈折率 n_d が1.7～2.0及びアッペ数 v_d が20～32の光学恒数を有するが、より安定かつ精密プレス成形に好適な光学ガラスを得る上から、屈折率 n_d は1.80～1.90であるものが好ましい。

また、本発明の第1及び第2の態様の光学ガラスは、本発明の目的を達成する上からPbOなどの鉛化合物を含まないことが望ましくまた、GeO₂を含まないことが望ましい。

【 0 0 1 3 】

通常、ガラスの成分として代表的なものはガラスフォーマーとしてSiO₂、P₂O₅、B₂O₃など、ガラスのモディファイアとしてのLi₂O、Na₂O、K₂O、BaO、ZnO、Nb₂O₅、WO₃などがある。これらの成分に構成されるガラスの吸収や分散を決定するのは、主に酸素イオンの電子であって、この酸素イオンの電子が緩く結合しているか、強く結合しているかによる。ガラス中の酸素の吸収にはガラスフォーマー同士をつなぐ架橋酸素とそうでない非架橋酸素(Na⁺、Ba²⁺、Y³⁺などのモディファイアイオンに結合している酸素)の吸収がある。紫外線領域における架橋酸素の電子遷移による吸収は、ガラスの屈折率に大きく影響するが、分散にはあまり

影響しない。つまり、架橋酸素の電子遷移による吸収は大きければ大きいほど、または吸収ピーク波長は長波長になればなるほど、ガラスの屈折率が大きくなるが、アッペ数はそれほど変わらない。これに対して、紫外線領域における非架橋酸素の電子遷移による吸収は、ガラスの屈折率と分散の両方に大きく影響する。非架橋酸素の電子遷移による吸収のピーク波長は長波長になればなるほど、及びその振動子強度が強ければ強いほど屈折率と分散がともに大きくなる。従って、高屈折率・高分散ガラスを作成するためには、ガラスの構造内部にて多くの非架橋酸素を作り出すことが非常に重要であると考えられる。

【0014】

つまり、ガラス単位体積あたりの構造体において、架橋酸素イオンを作り出すフォーマーイオン数と酸素イオン全数とのイオン比をできるだけ小さくすることが、高屈折率・高分散ガラスを作製する上で重要である、と本発明者らは考える。このような考えに基づいて、本発明者らは、本発明の第1及び第2の態様の光学ガラスを開発した。

【0015】

即ち、本発明者らは、ホウ燐酸ガラス、特に、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 WO_3 及びアルカリ金属酸化物を含むホウ燐酸ガラスにおいて、ガラス単位体積あたりの酸素イオン数とガラス網目構造のフォーマーとなる燐イオンとホウ素イオンの合計量とのイオン比を4.2以上にすることで、ガラスの屈折率を1.70以上、アッペ数を32以下にすることができることを見出した。即ち、ホウ燐酸ガラスにおいては、ガラス単位体積あたりの酸素原子密度とガラス網目構造形成物のフォーマーの含有量を制御することで、ガラスの屈折率と分散を制御できることを見出した。

【0016】

ガラス成分 C_i （以下、 i はガラス成分を特徴付ける整数）のモル分率を X_i 、室温におけるガラスの密度を d (g/cm^3)、ガラス成分 C_i の分子量を M_i 、ガラス成分 C_i の分子1個が含む酸素原子数を O_i （個）、ガラスの平均分子量を M （但し、 $M = \sum M_i X_i$ であり、 \sum はすべてのガラス成分について足しあげingことを意味する記号である。）とすると、ガラス単位体積あたりの酸素原子密度 D （個/ cm^3 ）は次のような式で計算できる。

【 0 0 1 7 】

【数 1】

$$D = 6.023 \left(\frac{d}{M} \right) 10^{23} \sum X_i O_i$$

【 0 0 1 8 】

例えば、 P_2O_5 では O_i は5個であり、 B_2O_3 では O_i は3個、 WO_3 では O_i は3個である。

【 0 0 1 9 】

ガラス単位あたりの酸素密度が高ければ高いほど、またはガラスフォーマーの含有量が低ければ低いほど屈折率と分散が大きくなる。しかし、ガラス単位体積あたりの酸素原子数とガラス網目構造のフォーマーとなるリンイオンとホウ素イオンの合計量とのイオン比を4.2より大きく保つ必要が有る。そのため、本発明の光学ガラスでは、ガラス化可能な組成範囲における酸素原子密度を $4.2 \times 10^{22} \sim 5.2 \times 10^{22}$ 個/ cm^3 の範囲にする。酸素原子密度が $4.2 \times 10^{22}/cm^3$ より少なくなると、屈折率は1.7より小さくなるのに対し、 $5.2 \times 10^{22}/cm^3$ を超えて多くなると、酸素原子密度の低い成分のアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの含有量が少なくなる。その結果、ガラスが結晶化したり、着色したりする恐れがある。よって、ガラス単位体積あたりの酸素原子密度は好ましくは $4.5 \times 10^{22} \sim 5.0 \times 10^{22}$ 個/ cm^3 の範囲である。

【 0 0 2 0 】

次に、前述の各ガラス成分の役割およびその組成範囲の限定理由について説明する。

P_2O_5 は、ガラスの網目構造の形成物（フォーマー）であり、ガラスに製造可能な安定性を持たせるための必須成分である。しかし、 P_2O_5 の含有量は34モル%を超えると、ガラスの転移温度 T_g や屈伏点温度 T_s の上昇、屈折率 n_d の低下、及びアッペ数 v_d の増加を招く。一方、 P_2O_5 の含有量が12モル%未満では、ガラスの失透傾向が強くなりガラスが不安定となる。そのため、 P_2O_5 の含有量は12～34モル%の範囲とする。 P_2O_5 の含有量は好ましくは14～32モル%の範囲である。

【 0 0 2 1 】

B_2O_3 も本発明のガラスの必須成分であり、ガラスの溶融性の向上やガラスの均質化に非常に有効な成分であると同時に、少量の B_2O_3 の導入でガラス内部にあるOHの結合性を変え、プレス時にガラスを発泡させない非常に有効な成分である。しかし、 B_2O_3 の含有量が15モル%を超えると、本発明のガラスは、高屈折率を保つために多くの非架橋酸素を有する Nb_2O_5 及び WO_3 を多量に導入しているために、ガラスが非常に不安定となる。一方、 B_2O_3 の含有量が0.2モル%より少なくなると、精密プレス成形のときにガラスが発泡しやすくなる。そこで、 B_2O_3 の含有量は0.2～15モル%の範囲とする。 B_2O_3 の含有量は好ましくは0.5～13モル%の範囲である。

【 0 0 2 2 】

なお、ガラス網目構造のフォーマーとなる P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量は、15～35モル%の範囲に制限される。 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が35モル%を超えると、ガラスの屈折率が低くなり、アッペ数が大きくなる。一方、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が15モル%未満では、ガラスが非常に不安定となる。 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量は、より好ましくは16～32モル%の範囲である。 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が、15～35モル%の範囲に制限されるのは、本発明の第1及び第2の光学ガラスで共通する。

【 0 0 2 3 】

WO_3 も本発明の必須成分であり、 PbO を使用することなしに低融点で、しかも高屈折率・高分散特性を付与するために最も有効な成分である。 WO_3 はガラスに多くの非架橋酸素をもたらすと同時にアルカリ金属酸化物と同様にガラスの転移温度や屈伏点温度を下げる働きを示すとともに、屈折率を上げる効果がある。さらに、ガラスと型材との濡れ性を抑制する効果があるため、精密プレス成形の際にガラスの離型れが非常によくなるという効果を奏する。しかし、 WO_3 の含有量が45モル%を超えると、ガラスが着色してしまう恐れがあり、かつ、ガラスの高温粘性も低くなるので、精密プレス用ガラスプリフォームの作成が難しくなる。一方、 WO_3 の含有量が2モル%未満ではガラスの転移温度や屈伏点温度が高くなり、精密プレス時にガラスが発泡しやすくなる。そこで、 WO_3 の含有量は2～45モル%の

範囲に制限される。 $W O_3$ の含有量は好ましくは5～40モル%の範囲である。 $W O_3$ の含有量が、2～45モル%の範囲に制限されるのは、本発明の第1及び第2の光学ガラスで共通する。

【 0 0 2 4 】

$N b_2 O_5$ はガラスに多量の非架橋酸素をもたらすことができる成分であり、 $P b O$ を使用せずにガラスに高屈折率・高分散などの特性を付与することができる。しかし、 $N b_2 O_5$ の含有量が25モル%を超えると、ガラスの転移温度や屈伏点温度が高くなり、安定性も悪化し、高温溶解性も悪くなり、かつ、ガラスが精密プレス時に発泡や着色しやすくなる。そこで、 $N b_2 O_5$ の含有量は25モル%以下とする。 $N b_2 O_5$ の含有量は、好ましくは5～23モル%の範囲である。

【 0 0 2 5 】

$T i O_2$ はガラスに多く非架橋酸素をもたらすことができる成分であるためガラスの屈折率と分散を高める作用を有し、失透安定性を向上させる。しかし、 $T i O_2$ の含有量が10モル%を超えると、ガラスの失透安定性が急激に悪化し、屈伏点温度も液相温度も急上昇し、精密プレス時にガラスが着色しやすくなる。そこで、 $T i O_2$ の含有量は10モル%以下とする。 $T i O_2$ の含有量は、好ましくは9モル%以下である。

【 0 0 2 6 】

なお、 $W O_3$ 、 $N b_2 O_5$ 、及び $T i O_2$ の合計含有量が45モル%を超えると、高屈折率高分散の特性は得られるものの、溶解したガラスが着色し、失透安定性も悪化する。上記合計含有量が20モル%未満では、ガラスの非架橋酸素数は少なくなるので、目的とする屈折率及び分散が得られなくなる。そのため、 $W O_3$ 、 $N b_2 O_5$ 、及び $T i O_2$ の合計含有量は20～45モル%の範囲とする。この合計含有量は、好ましくは25～42モル%の範囲である。

【 0 0 2 7 】

$B a O$ はガラスの屈折率を高め、失透安定性を向上させ、液相温度を低下させるための成分である。特に多量の $W O_3$ を導入する場合、 $B a O$ を導入することでガラスの着色を押さえ、失透安定性を高めることができる。しかし、 $B a O$ の含有量が25モル%を超えると、ガラスが不安定となるばかりでなく、化学的耐久性も悪化す

る。そこで、BaOの含有量は25モル%以下とする。BaOの含有量は、好ましくは23モル%以下である。

【 0 0 2 8 】

ZnOはガラスの屈折率や分散を高めるために導入される成分で、少量のZnOの導入でガラスの転移温度や屈伏点温度または液相温度を低める効果もある。しかし、多量に導入すると、ガラスの失透安定性が著しく悪化し、液相温度も逆に高くなる恐れがあるため、その含有量は20モル%以下とする。ZnOの含有量は、好ましくは17モル%以下である。

【 0 0 2 9 】

但し、BaOとZnOとの合計含有量は30モル%未満とする。BaOとZnOとの合計含有量が30モル%以上では、ガラスの安定性が悪化し、屈伏点温度も液相温度も上昇するので、目的とする低屈伏点温度化や低液相温度化が達成できなくなる。従って、その合計含有量を30モル%未満とする。BaOとZnOとの合計含有量は、好ましくは25モル%以下とする。

【 0 0 3 0 】

Li₂O、Na₂O、及びK₂Oなどのアルカリ金属酸化物は、いずれもガラスの耐失透性を良くし、屈伏点温度や液相温度を低下させ、ガラスの高温溶融性をよくするために導入される成分である。そのため、本発明の第1の態様の光学ガラスにおいては、Li₂OとNa₂Oはそれぞれ2モル%以上、Li₂OとNa₂OとK₂Oの合計含有量は10モル%以上にする。しかし、Li₂OとNa₂Oの含有量がそれぞれ30モル%を超えると、或いはLi₂O、Na₂O、及びK₂Oの合計含有量が45モル%を超えると、ガラスの安定性が悪くなるばかりでなく、目的とする高屈折率・高分散特性が得られなくなる。そこで、Li₂Oは2～30モル%、Na₂Oは2～30モル%、K₂Oは0～15モル%の範囲の含有量とする。さらにこれら三種のアルカリ金属酸化物の合計含有量は10～45モル%の範囲とする。より好ましくは、Li₂Oは5～27モル%、Na₂Oは3～27モル%、K₂Oは0～13モル%の範囲であり、その合計含有量は12～43モル%の範囲である。

また、本発明の第2の態様の光学ガラスもアルカリ金属酸化物を含有するが、このアルカリ金属酸化物とは、Li₂O、Na₂O及びK₂Oからなる群から選ばれる少な

くとも1種であり、本発明の第2の態様の光学ガラスにおいては、 Li_2O の含有量が、好ましくは2～30モル%であり、より好ましくは5～27モル%である。

【0031】

CaO 、 SrO 、 Y_2O_3 及び Al_2O_3 の各成分は任意成分である。少量の CaO 、 SrO 、 Y_2O_3 及び Al_2O_3 をガラスに導入すると、ガラスの液相温度の低下、安定性の向上に効果がある。しかし、 CaO 及び SrO の含有量がそれぞれ10モル%を超えると、目的とする高屈折率・高分散特性が得られず、かつ耐失透性も悪くなる。また、 Y_2O_3 の含有量が5モル%を超える場合に同様である。このため、 CaO 、 SrO の含有量はそれぞれ10モル%以下、 Y_2O_3 の含有量は5モル%以下とする。好ましくは CaO が0～8モル%、 SrO が0～8モル%の範囲であり、 Y_2O_3 が0～4モル%の範囲である。任意成分である Al_2O_3 は適量添加によりガラスの液相温度における粘性の向上やガラスの耐久性の改善に非常に効果があるが、5モル%を超える Al_2O_3 を導入すると、ガラスが溶けにくくなり、かつ屈伏点温度や液相温度も高くなる。そこで、 Al_2O_3 の含有量は5モル%以下とし、好ましくは4モル%以下とする。

【0032】

As_2O_3 と Sb_2O_3 はガラスの清澄剤として有効である。しかし、いずれも1モル%を超えて添加すると、精密プレス時にガラスが発泡しやすくなるので、その含有量は1モル%以下とする。

以上、各ガラス成分の含有量について説明したが、これら各成分の合計含有量を94モル%以上とすることが好ましく、98モル%以上とすることがより好ましく、不純物は別として上記各成分のみからなるものがさらに好ましい。

【0033】

次に、本発明の第1及び第2の態様の光学ガラスにおいて、より好ましい組成範囲の具体例を説明する。

上記より好ましい組成範囲は、モル%表示したときに、ガラス成分として、 P_2O_5 を14～32%、 B_2O_3 を0.5～13%（但し、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が16～32%）、 WO_3 を5～40%、 Nb_2O_5 を5～23%、 TiO_2 を0～9%（但し、 WO_3 と Nb_2O_5 と TiO_2 の合計含有量が25～42%）、 Li_2O を5～27%、 Na_2O を3～27%、 K_2O を0～13%（但し、 Li_2O と Na_2O と K_2O の合計含有量が12～43%）、 BaO を0～23%、 ZnO を0～17%（但

し、BaOとZnOの合計含有量が0～25%）、CaOを0～8%、SrOを0～8%、 Al_2O_3 を0～4%、 Y_2O_3 を0～4%、 Sb_2O_3 を0～1%、 As_2O_3 を0～1%含み、前記成分の合計含有量が94%以上の範囲のものである。この範囲では、上記成分の合計含有量が98モル%以上であることがさらに好ましく、不純物は別にして上記成分のみからなるものが特に好ましい。

【0034】

上記より好ましい組成範囲の中でさらに好ましい範囲は、モル%表示したときに、ガラス成分として、 P_2O_5 を17～30%、 B_2O_3 を1～10%（但し、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が18～32%）、 WO_3 を5～25%、 Nb_2O_5 を10～23%、 TiO_2 を1～9%（但し、 WO_3 と Nb_2O_5 と TiO_2 の合計含有量が28～40%）、 Li_2O を5～22%、 Na_2O を4～22%、 K_2O を0.5～7%（但し、 Li_2O と Na_2O と K_2O の合計含有量が12～38%）、BaOを2～23%、ZnOを1～10%（但し、BaOとZnOの合計含有量が3～25%）含み、前記成分の合計含有量が94%以上の範囲のものである。この範囲では、上記成分の合計含有量が98モル%以上であることがさらに好ましく、不純物は別にして上記成分のみからなるものが特に好ましい。

さらに、 SiO_2 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、CaO、MgO、及び Cs_2O などの成分も本発明の目的を損なわない程度であれば6%までの導入は可能である。

【0035】

本発明の低融点、高屈折率・高分散光学ガラスの原料としては、 P_2O_5 については H_3PO_4 、メタリン酸塩、五酸化二磷など、 B_2O_3 については HBO_3 、 B_2O_3 などを用い、他の成分については炭酸塩、硝酸塩、酸化物などを適宜に用いることが可能である。これらの原料を所定の割合に秤取し、混合して調合原料とし、これを100～1250℃に加熱した溶解炉に投入し、溶解・清澄・攪拌し、均質化してから鋳型に鋳込み徐冷することにより、本発明の低融点、高屈折率・高分散光学ガラスを得ることができる。

【0036】

この光学ガラスは、液相温度が970℃以下であり、そして、溶融ガラスから本発明の精密プレス成形素材（以下、プリフォームと記す。）を成形するのに適し

た粘性においても安定したガラス状態が保てるため、プリフォームを熱間で成形することができる。熱間で成形する方法としては、溶融したガラス融液を滴下または流下させ、これを気体を介して受け型で受けた後、所望の形状、例えば、球状、扁平球状に成形する方法がある。滴下によりプリフォームを作る場合、滴下可能な粘性にガラスの温度を調整し、これを滴下することで球状のプリフォームが得られる。滴下したガラスは落下中に固化させてもよく、或は噴出する気体上に浮上させながら固化させてもよい。また、流下させてプリフォームを作る場合、ガラスを流出パイプから流下させた後にガラスを切断し、該流下したガラスを気体を介して受け型で受け、該ガラスを球または扁平球に成形し、固化させることにより得られる。このとき流下させたガラスは、切断刃を用いずに切断することが好ましく、中でも流下するガラスの先端部を受け型で受けた後、その受け型を急速に降下させることにより切断する方法（以下、降下切断法と記す。）が特に好ましい。このように流下するガラスからプリフォームを成形する場合、流下するガラスは、粘性が3-60ポアズの範囲であることが好ましい。

【0037】

この方法によれば、流出パイプから流下する溶融ガラスを自然滴下させることによって、または降下切断法によって、或は切断刃で切断することによって、溶融ガラス塊を落下させ、この溶融ガラス塊を、受け型の凹部で受ける。その際、この凹部に開口する細孔から、空気、不活性ガスなどの気体を噴出し、溶融ガラス塊と受け型凹部の内面との間に気体の層を作り、溶融ガラス塊の少なくとも表面の一部が軟化点以下の温度に達するまで、溶融ガラス塊を前記凹部内面と実質的に非接触状態で受け型凹部内に保持し、冷却することにより、ガラスプリフォーム（精密プレス成形素材）を効率よく製造することができる。

【0038】

本発明の光学部品は、上記の本発明の高屈折率・高分散光学ガラスからなるプリフォームを精密プレス成形することにより得られる。ここで、精密プレス成形とは、プレス成形によって最終製品（特に高精度が要求されるレンズなどの光学部品）をプレス後の研削、研磨工程なしに直接作る成形方法のことを言い、予め最終製品の形状に対応して精密に作製された成形型の成形面の形状をガラスに精

密に転写して成形品を得る方法である。なお、プレスの方法及び装置は、公知のものをを用いることができ、条件はガラスの組成及び物性などを考慮して適宜選択できる。この方法により好適に製造される光学部品としては、非球面レンズなどを例示することができる。

【0039】

精密プレス成形は、例えば、図1に示すようなプレス装置を用いて行うことができる。図1に示す装置は、支持棒9上にも設けた支持台10上に、上型1、下型2及び案内型3からなる成形型を載置したものを外周にヒーター12を巻き付けた石英管11中に設けたものである。本形態の高屈折率・高分散光学ガラスからなるガラスプリフォーム4としては、例えば、直径2～20mm程度の球状物や楕円型球状物を使用することができる。球状物や楕円型球状物の大きさは、最終製品の大きさを考慮して適宜、決定される。

【0040】

ガラスプリフォーム4を下型2及び上型1の間に設置した後、ヒーター12に通電して石英管11内を加熱する。成形型内の温度は、下型2の内部に挿入された熱電対14によりコントロールされる。加熱温度は、ガラスプリフォーム4の粘度が精密プレスに適した、例えば約 $10^{7.6}$ ポアズ程度になる温度とする。所定の温度となった後に、押し棒13を降下させて上型1を上方から押して成形型内のガラスプリフォーム4をプレスする。プレスの圧力は及び時間は、ガラスの粘度などを考慮して適宜、決定する。例えば、圧力は4.9～14.7MPaの範囲、時間は10～300秒とすることができる。プレスの後、ガラス転移温度まで徐冷し、次いで室温まで急冷し、成形型から成形品を取り出すことで、本形態の光学部品を得ることができる。

なお、上記光学ガラスは精密プレス成形用のガラスに限定されず、光学ガラス全般または高品質性が要求される用途にも適用可能である。

【0041】

【実施例】

次に実施例について説明する。

(実施例1～77)

まず、ガラスの成分の原料として、それぞれ相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、および硝酸塩を使用し、表 1～6 に示す組成のガラスが得られるように 300 g 秤量し、十分に混合した後、白金坩堝に投入して 1000～1250℃ に設定された電気炉で溶融した。そして、これを攪拌し均質化を図り、清澄してから適当な温度に予熱した金型に鋳込んだ後、ガラスの転移温度 T_g まで冷却してから直ちにアニール炉に入れ、室温まで徐冷することにより光学ガラスを製造した。

得られた光学ガラスについて、屈折率 (n_d)、アッベ数 (ν_d)、ガラス転移温度 (T_g)、屈伏点温度 (T_s)、液相温度 (LT) 及び液相温度におけるガラスの粘性を、以下のようにして測定した。これらの結果を表 1～6 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

| 表1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 成分 (モル%) | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
| P ₂ O ₅ | 25 | 25 | 20 | 20 | 20 | 17 | 17 | 18 | 20 | 20 | 23 | 22 | 22 |
| B ₂ O ₃ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| WO ₃ | 6 | 6 | 10 | 15 | 20 | 18 | 18 | 18 | 17.5 | 15 | 17.5 | 17.5 | 15 |
| Li ₂ O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Na ₂ O | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | 9 | 9 |
| K ₂ O | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 |
| Nb ₂ O ₅ | 23 | 23 | 20 | 15 | 10 | 12 | 12 | 12 | 17.5 | 15 | 17.5 | 17.5 | 15 |
| TiO ₂ | | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | 5 | | | 5 |
| CaO | | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 16 | 14 | 15 | 15 | 15 | 18 | 16 | 10 | 6 | 8 | 8 | 10 | 10 |
| BaF ₂ | | 2 | | | | | | | | | | | |
| ZnO | | | | | | | | 7 | 7 | 7 | 6 | 5 | 5 |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | 2 | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| 合計含有量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ | 30 | 30 | 25 | 25 | 25 | 22 | 22 | 23 | 25 | 25 | 28 | 27 | 27 |
| Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 23 | 23 | 23 |
| WO ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂ | 29 | 29 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| 転移温度(°C) | 516 | 505 | 508 | 492 | 475 | 466 | 463 | 455 | 467 | 467 | 486 | 487 | 485 |
| 固伏点温度(°C) | 569 | 556 | 559 | 541 | 528 | 514 | 512 | 502 | 512 | 516 | 533 | 534 | 533 |
| 液相温度(°C) | 960 | 960 | 950 | 899 | 820 | 880 | 890 | 880 | 945 | 916 | 919 | 923 | 896 |
| 屈折率(nd) | 1.82159 | 1.81971 | 1.85952 | 1.83263 | 1.80631 | 1.82606 | 1.82548 | 1.83019 | 1.84748 | 1.84253 | 1.83865 | 1.84227 | 1.83716 |
| アッペ数(νd) | 25.62 | 25.66 | 23.68 | 24.89 | 26.34 | 26.09 | 25.91 | 24.78 | 24.01 | 23.83 | 24.06 | 24.24 | 24.08 |
| 液相温度における粘性(Pas・s) | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 1 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.4 |
| 密度(g/cm ³) | 3.86 | 3.86 | 4.02 | 4.1 | 4.19 | 4.28 | 4.27 | 4.17 | 4.12 | 4.03 | 4.06 | 4.11 | 4.03 |
| 酸素原子数密度(10 ²² /cm ³) | 4.83 | 4.78 | 4.83 | 4.82 | 4.8 | 4.73 | 4.83 | 4.85 | 4.93 | 4.9 | 4.96 | 4.93 | 4.94 |

【0043】

【表 2】

表1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%) (続2)

| 成分 (モル%) | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 | 実施例26 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|
| P ₂ O ₅ | 20 | 20 | 21 | 22 | 22 | 22 | 22 | 24 | 24 | 24 | 24 | 25 | 24 |
| B ₂ O ₃ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3.5 | 3 | 5 | 3 | 3 |
| WO ₃ | 11 | 12 | 10 | 10 | 12 | 11 | 15.5 | 12 | 11 | 11 | 11.5 | 10 | 12 |
| Li ₂ O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 9 | 12 | 12 | 12 |
| Na ₂ O | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 12 | 9 | 8 | 7 |
| K ₂ O | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Nb ₂ O ₅ | 19 | 18 | 20 | 20 | 18 | 19 | 19.5 | 18 | 18.5 | 19 | 18.5 | 19 | 18 |
| TiO ₂ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4.5 |
| CaO | | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 15 | 12 | 14 | 13 | 10 | 15 | 9 | 10 | 8 | 8 | 8 | 8 | 11 |
| BaF ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | | 3 | | | 5 | | 6 | 5 | 7 | 7 | 5 | 8 | 6.5 |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| 合計含有量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ | 25 | 25 | 26 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27.5 | 27 | 29 | 28 | 27 |
| Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | 25 | 25 | 25 | 25 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 22 | 21 |
| WO ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂ | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 34.5 | 35 | 35 | 34 | 34.5 |
| 転移温度(°C) | 502 | 490 | 511 | 508 | 495 | 511 | 492 | 503 | 498 | 507 | 503 | 509 | 508 |
| 屈伏点温度(°C) | 551 | 542 | 566 | 559 | 548 | 563 | 543 | 556 | 549 | 559 | 554 | 584 | 558 |
| 液相温度(°C) | 940 | 935 | 938 | 928 | 917 | 924 | 940 | 910 | 918 | 923 | 941 | 950 | 921 |
| 屈折率(nd) | 1.85408 | 1.85282 | 1.85502 | 1.85059 | 1.85241 | 1.85176 | 1.85315 | 1.8459 | 1.83771 | 1.84817 | 1.8462 | 1.84832 | 1.84903 |
| アッペ数(νd) | 23.88 | 23.7 | 23.63 | 23.59 | 23.4 | 23.85 | 23.63 | 23.54 | 23.26 | 23.27 | 23.27 | 23.29 | 23.55 |
| 液相温度における粘性(Pas・s) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 0.9 | 1 | 0.7 | 0.6 | 0.9 |
| 密度(g/cm ³) | 4.04 | 4.03 | 3.97 | 3.94 | 3.98 | 4.01 | 4.07 | 3.96 | 3.91 | 3.91 | 3.9 | 3.9 | 4.02 |
| 酸素原子数密度(10 ²² /cm ³) | 4.83 | 4.87 | 4.84 | 4.87 | 4.95 | 4.89 | 4.94 | 4.94 | 4.96 | 4.91 | 5 | 4.99 | 4.97 |

【0044】

【表 3】

| 表1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%) (続3) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 成分 (モル%) | 実施例27 | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 | 実施例31 | 実施例32 | 実施例33 | 実施例34 | 実施例35 | 実施例36 | 実施例37 | 実施例38 | 実施例39 |
| P ₂ O ₅ | 24 | 24 | 22 | 20 | 24 | 20 | 20 | 23.6 | 23.6 | 21.1 | 20.3 | 21 | 18.7 |
| B ₂ O ₃ | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 5 | 8 | 4.4 | 4.4 | 6 | 4.3 | 4.4 | 7.5 |
| WO ₃ | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 17.5 | 5 | 15.7 | 15.7 | 15.9 | 15.3 | 15.7 | 16.1 |
| Li ₂ O | 16 | 18 | 16 | 15 | 16 | 13 | 10 | 10.5 | 13.1 | 13.2 | 12.8 | 13.1 | 13.4 |
| Na ₂ O | 10 | 14 | 18 | 20 | 15 | 9 | 10 | 10 | 7.4 | 7.5 | 7.2 | 10 | 7.6 |
| K ₂ O | 2 | 2 | 8 | 7 | 7 | 3 | 5 | 2.8 | 2.8 | 2.7 | 2.6 | 2.6 | 2.7 |
| Nb ₂ O ₅ | 18 | 20 | 18 | 18 | 18 | 17.5 | 20 | 16.5 | 16.5 | 16.7 | 16.1 | 16.5 | 16.9 |
| TiO ₂ | 5 | 8 | 5 | 5 | 5 | | | | | | | | |
| CaO | | | | | | 2 | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 5 | | | 2 | | 6 | 20 | 16.7 | 16.7 | 16.9 | 21.4 | 16.7 | 17.1 |
| BaF ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | 5 | | | | 2 | 7 | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | 2 | | | | | | |
| 合計含有量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ | 27 | 28 | 25 | 23 | 27 | 25 | 28 | 28 | 28 | 27.1 | 24.6 | 25.4 | 26.2 |
| Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | 28 | 34 | 42 | 42 | 38 | 25 | 25 | 23.1 | 23.1 | 23.4 | 22.6 | 25.7 | 23.7 |
| WO ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂ | 35 | 38 | 33 | 33 | 33 | 35 | 25 | 32.2 | 32.2 | 32.6 | 31.4 | 32.2 | 33 |
| 転移温度(°C) | 486 | 493 | 446 | 441 | 452 | 484 | 507 | 511 | 510 | 502 | 506 | 494 | 495 |
| 屈伏点温度(°C) | 548 | 546 | 495 | 498 | 505 | 513 | 558 | 561 | 556 | 548 | 551 | 548 | 540 |
| 液相温度(°C) | 905 | 925 | 890 | 875 | 880 | 940 | 940 | 880 | 892 | 905 | 918 | 909 | 927 |
| 屈折率(nd) | 1.84151 | 1.84937 | 1.80851 | 1.81741 | 1.81522 | 1.84709 | 1.82932 | 1.80963 | 1.81467 | 1.82462 | 1.82386 | 1.81934 | 1.83378 |
| アッペル数(νd) | 23.25 | 21.96 | 23.5 | 23.92 | 23.45 | 24.25 | 27.4 | 26.56 | 26.44 | 26.1 | 26.97 | 26.37 | 25.81 |
| 液相温度における粘性(Pas・s) | 0.9 | 0.9 | 0.4 | 0.3 | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.2 |
| 密度(g/cm ³) | 3.84 | 3.63 | 3.45 | 3.49 | 3.44 | 4.11 | 3.87 | 4.11 | 4.12 | 4.16 | 4.27 | 4.16 | 4.2 |
| 酸素原子数密度(10 ²² /cm ³) | 4.99 | 5.03 | 4.59 | 4.5 | 4.64 | 4.96 | 4.57 | 4.82 | 4.86 | 4.85 | 4.77 | 4.81 | 4.84 |

【0045】

【表 4】

表1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%) (続4)

| 成分 (モル%) | 実施例40 | 実施例41 | 実施例42 | 実施例43 | 実施例44 | 実施例45 | 実施例46 | 実施例47 | 実施例48 | 実施例49 | 実施例50 | 実施例51 | 実施例52 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| P ₂ O ₅ | 18.4 | 18.4 | 18.4 | 17.8 | 17.4 | 17 | 18.1 | 17.4 | 19.2 | 16.5 | 16.2 | 15.6 | 16.5 |
| B ₂ O ₃ | 6 | 6 | 4.4 | 4.3 | 4.2 | 4.1 | 5.8 | 4.2 | 7.7 | 4 | 3.9 | 3.8 | 2.6 |
| WO ₃ | 15.9 | 15.9 | 15.7 | 20.4 | 24.9 | 29.1 | 20.6 | 24.9 | 16.5 | 33.2 | 37 | 41.8 | 32.8 |
| Li ₂ O | 13.2 | 15.9 | 15.7 | 15.3 | 14.9 | 14.6 | 12.9 | 12.4 | 13.8 | 14.2 | 13.9 | 13.5 | 14.1 |
| Na ₂ O | 10.2 | 7.5 | 10 | 9.8 | 9.5 | 9.3 | 7.3 | 7 | 10.6 | 9.1 | 8.9 | 8.6 | 9 |
| K ₂ O | 2.7 | 2.7 | 2.6 | 2.6 | 2.5 | 2.4 | 2.6 | 2.5 | 2.8 | 2.4 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| Nb ₂ O ₅ | 16.7 | 16.7 | 16.5 | 13.5 | 10.7 | 8 | 16.2 | 15.7 | 17.3 | 5.4 | 3 | | 7.7 |
| TiO ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 16.9 | 16.9 | 16.7 | 16.3 | 15.9 | 15.5 | 16.5 | 15.9 | 12.1 | 15.2 | 14.8 | 14.4 | 15 |
| BaF ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | | | | | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| 合計含有量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ | 24.4 | 24.4 | 22.8 | 22.1 | 21.6 | 21.1 | 23.9 | 21.6 | 26.9 | 20.5 | 20.1 | 19.4 | 19.1 |
| Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | 26.1 | 26.1 | 28.3 | 27.7 | 28.9 | 26.3 | 22.8 | 21.9 | 27.2 | 25.7 | 25.1 | 24.4 | 25.4 |
| WO ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂ | 32.6 | 32.6 | 32.2 | 33.9 | 35.6 | 37.1 | 36.8 | 40.6 | 33.8 | 38.6 | 40 | 41.8 | 40.5 |
| 転移温度(°C) | 488 | 488 | 476 | 469 | 461 | 456 | 493 | 495 | 485 | 452 | 448 | 445 | 458 |
| 屈伏点温度(°C) | 530 | 536 | 521 | 515 | 503 | 495 | 540 | 540 | 529 | 491 | 485 | 478 | 499 |
| 液相温度(°C) | 934 | 936 | 950 | 903 | 865 | 833 | 938 | 928 | 921 | 790 | 747 | 781 | 840 |
| 屈折率(nd) | 1.82803 | 1.83302 | 1.82707 | 1.82118 | 1.81597 | 1.81143 | 1.85328 | 1.87201 | 1.82954 | 1.80764 | 1.80397 | 1.79908 | 1.83131 |
| アツペ数(vd) | 26.15 | 26.06 | 26.36 | 26.77 | 27.11 | 27.46 | 24.83 | 23.92 | 25.23 | 27.75 | 27.98 | 28.4 | 26.26 |
| 液相温度における粘性(Pas·s) | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.6 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 1 | 1.2 | 1 | 0.6 |
| 密度(g/cm ³) | 4.2 | 4.21 | 4.2 | 4.32 | 4.44 | 4.55 | 4.36 | 4.51 | 4.09 | 4.67 | 4.78 | 4.93 | 4.7 |
| 酸素原子数密度(10 ²² /cm ³) | 4.78 | 4.82 | 4.77 | 4.78 | 4.8 | 4.81 | 4.86 | 4.88 | 4.88 | 4.82 | 4.83 | 4.85 | 4.83 |

【0 0 4 6】

【表 5】

表 1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%) (続5)

| 成分 (モル%) | 実施例53 | 実施例54 | 実施例55 | 実施例56 | 実施例57 | 実施例58 | 実施例59 | 実施例60 | 実施例61 | 実施例62 | 実施例63 | 実施例64 | 実施例65 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| P ₂ O ₅ | 15.8 | 16.3 | 15.8 | 23 | 22.8 | 20 | 21.2 | 22.4 | 22.7 | 23.6 | 22.5 | 23.3 | 23.8 |
| B ₂ O ₃ | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.4 | 0.5 | 1.4 | 1.4 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 1.5 |
| WO ₃ | 36.3 | 37.1 | 31.8 | 15.4 | 15.3 | 20 | 15.4 | 13 | 10.5 | 10.5 | 20 | 20 | 12.3 |
| Li ₂ O | 13.6 | 13.9 | 13.6 | 10.2 | 13.1 | 14.1 | 13.7 | 13 | 13.6 | 11.8 | 17.9 | 16.6 | 20.2 |
| Na ₂ O | 8.7 | 11.2 | 8.7 | 12.4 | 12.3 | 12.1 | 12.4 | 12.5 | 12.7 | 12.7 | 5.8 | 5.8 | 8.8 |
| K ₂ O | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.6 | 2.5 | 2.5 | 2.6 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.5 | 2.5 | |
| Nb ₂ O ₅ | 7.5 | 7.7 | 7.5 | 18.8 | 17.4 | 14.1 | 17.1 | 18.6 | 19.7 | 20.6 | 14.1 | 14.6 | 19.4 |
| TiO ₂ | | | 4.5 | | 5.1 | 5 | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.3 | 5 | 5 | 2.6 |
| CaO | | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 14.5 | 10.2 | 14.5 | 11.1 | 11 | 10.8 | 11.1 | 11.2 | 11.4 | 11.4 | 10.8 | 10.8 | 11.4 |
| BaF ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | | | | 5.1 | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| 合計含有量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ | 17.1 | 17.6 | 17.1 | 24.4 | 23.3 | 21.4 | 22.6 | 23.9 | 24.2 | 25.1 | 23.9 | 24.7 | 25.3 |
| Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | 24.6 | 27.4 | 24.6 | 25.2 | 27.9 | 28.7 | 28.7 | 28.1 | 28.9 | 27.1 | 26.2 | 24.9 | 29 |
| WO ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂ | 43.8 | 44.8 | 43.8 | 34.2 | 37.8 | 39.1 | 37.6 | 36.8 | 35.5 | 36.4 | 39.1 | 39.6 | 34.3 |
| 転移温度(°C) | 461 | 454 | 454 | 499 | 511 | 484 | 500 | 510 | 512 | 525 | 501 | 507 | 508 |
| 屈伏点温度(°C) | 502 | 492 | 492 | 548 | 560 | 529 | 545 | 556 | 558 | 577 | 549 | 584 | 585 |
| 液相温度(°C) | 863 | 869 | 869 | 939 | 919 | 903 | 929 | 935 | 942 | 942 | 898 | 899 | 933 |
| 屈折率(nd) | 1.84927 | 1.84584 | 1.84584 | 1.83549 | 1.84497 | 1.8453 | 1.85101 | 1.84733 | 1.84587 | 1.85072 | 1.84893 | 1.8505 | 1.84613 |
| アッペ数(1/d) | 25.22 | 24.65 | 24.65 | 24.62 | 23.64 | 23.9 | 23.47 | 23.58 | 23.67 | 23.32 | 23.65 | 23.48 | 24.16 |
| 液相温度における粘性(Pas·s) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.4 |
| 密度(g/cm ³) | 4.85 | 4.43 | 4.7 | 4.1 | 4.05 | 4.19 | 4.07 | 4 | 3.94 | 3.93 | 4.15 | 4.15 | 3.98 |
| 酸素原子数密度(10 ²² /cm ³) | 4.86 | 4.56 | 4.84 | 4.83 | 4.86 | 4.85 | 4.85 | 4.86 | 4.86 | 4.86 | 4.95 | 4.97 | 4.98 |

【0047】

【表 6】

| 表1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%) (繰6) | | | | | | | | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| 成分 (モル%) | 実施例66 | 実施例67 | 実施例68 | 実施例69 | 実施例70 | 実施例71 | 実施例72 | 実施例73 | 実施例74 | 実施例75 | 実施例76 | 実施例77 |
| P ₂ O ₅ | 23.7 | 23.7 | 24.5 | 24.1 | 24.3 | 24.1 | 24.1 | 24.1 | 24.2 | 24.2 | 17.4 | 22.6 |
| B ₂ O ₃ | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 4.2 | 3.8 |
| WO ₃ | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 13 | 12.9 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 18.6 | 34.8 |
| Li ₂ O | 11.9 | 12.3 | 11.1 | 12.6 | 12.1 | 12.6 | 14.2 | 12.6 | 12.6 | 12.6 | 12.4 | 13.5 |
| Na ₂ O | 5.7 | 8.2 | 8.2 | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 5.7 | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 7 | 8.6 |
| K ₂ O | 2.5 | | | | | | | | | | 2.5 | 2.3 |
| Nb ₂ O ₅ | 17.6 | 17.2 | 17.6 | 16.6 | 16.5 | 16.6 | 16.6 | 16.6 | 16.6 | 16.6 | 22 | |
| TiO ₂ | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.8 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | | |
| CaO | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 15.6 | 15.6 | 15.6 | 15.4 | 16.1 | 13.8 | 13.8 | 12.2 | 10.5 | 8.9 | 15.9 | 14.4 |
| BaF ₂ | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.8 | 6.5 | 6.5 | 8.1 | 9.7 | 11.3 | | |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | |
| 合計含有量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ | 26.2 | 26.2 | 27 | 25.3 | 25.5 | 25.3 | 25.3 | 25.3 | 25.4 | 25.4 | 21.6 | 19.4 |
| Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | 20.1 | 20.5 | 19.3 | 19.9 | 19.4 | 19.9 | 19.9 | 19.9 | 19.9 | 19.9 | 21.9 | 24.4 |
| WO ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂ | 33.2 | 32.8 | 33.2 | 34.5 | 34.2 | 34.5 | 34.5 | 34.5 | 34.5 | 34.5 | 40.6 | 34.8 |
| 転移温度(°C) | 522 | 518 | 527 | 521 | 524 | 518 | 517 | 513 | 511 | 506 | 527 | 471 |
| 屈伏点温度(°C) | 575 | 569 | 575 | 576 | 577 | 570 | 570 | 566 | 564 | 558 | 575 | 505 |
| 液相温度(°C) | 923 | 915 | 937 | 932 | 935 | 921 | 924 | 925 | 925 | 920 | 960 | 750 |
| 屈折率(nd) | 1.84407 | 1.84373 | 1.84414 | 1.84842 | 1.84835 | 1.85019 | 1.85131 | 1.85202 | 1.85349 | 1.85508 | 1.905 | 1.735 |
| アッペ数(νd) | 24.44 | 24.6 | 24.43 | 24.28 | 24.42 | 24.06 | 24 | 23.85 | 23.64 | 23.4 | 22.72 | 308 |
| 液相温度における粘性(Pas・s) | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 1 | 1 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 2.5 | 2.6 |
| 密度(g/cm ³) | 4.06 | 4.07 | 4.06 | 4.13 | 4.06 | 4.07 | 4.13 | 4.15 | 4.07 | 4.06 | 4.023 | 4.01 |
| 酸素原子数密度(10 ²² /cm ³) | 4.89 | 4.93 | 4.94 | 4.94 | 4.84 | 4.9 | 4.99 | 5.04 | 4.99 | 5.02 | 4.75 | 4.71 |

【0048】

(1) 屈折率 (nd) 及びアッペ数 (νd)

徐冷降温速度を $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ にして得られた光学ガラスについて測定した。

(2) 転移温度 (T_g) 及び屈伏点温度 (T_s)

理学電機株式会社の熱機械分析装置により昇温速度を $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にして測定した。

(3) 液相温度 (LT)

$400\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度勾配のついた失透試験炉に1時間保持し、倍率80倍の顕微鏡により結晶の有り無しを観察し、液相温度を測定した。

これらの光学ガラスはいずれも透明で高い品質及び高屈折率・高分散特性を有し、精密プレス成形用のガラスとして好適なものであった。

【0049】

(実施例78)

実施例1~77と同様にガラスを溶融し、清澄、攪拌した後、白金合金製の流出パイプより流下させて、上述した降下切断法によって直径 $2\sim 30\text{mm}$ の球状の精密プレス成形素材（プリフォーム）4を得た。この方法によって得られた77種類のプリフォーム4は実施例1~77で得られた光学ガラスよりなるものである。これらのプリフォーム4を図1に示すプレス装置を用い、次に説明するようにして非球面精密プレス成形することによって非球面レンズを得た。

【0050】

まず、直径 $2\sim 30\text{mm}$ の球状プリフォーム4を下型2及び上型1の間に設置したのち、石英管11内を窒素雰囲気としてヒーター12に通電して石英管11内を加熱した。成形型内部の温度をガラスの屈伏点温度 $+20\sim 60^{\circ}\text{C}$ となる温度（ガラスの粘度が $10^{7.6}$ ポアズとなる温度）に設定し、同温度を維持しつつ、押し棒13を降下させて上型1を押して成形型内のプリフォーム4をプレスした。プレスの圧力は 8MPa 、プレス時間は30秒とした。その後、プレスの圧力を解除し、プレス成形されたガラス成形品を下型2及び上型1と接触させたままの状態ガラスの転移温度 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ の温度までに徐冷し、次いで室温まで急冷して成形型から取り出して非球面レンズを得た。得られた77種類の非球面レンズは、いずれも、きわめて精度の高いものであり、表1~6に記載された光学恒数を有するものであった。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、高屈折率・高分散特性を有し、精密プレス成形に好適な光学ガラス及び前記ガラスからなる精密プレス成形素材を提供することができる。特に、本発明の光学ガラスは、ガラス転移温度 T_g が 530°C 以下および／または屈伏点温度 T_s が 580°C 以下であり、液相温度が 970°C 以下と耐失透性に優れた特性を実現することができるので、精密プレス成形用の光学ガラスとして好適であるのみならず、熔融ガラスを流出パイプより滴下または流出させて、精密プレス成形素材を安定かつ良好に作ることができる。

また、本発明によれば、上記光学ガラスを用いることにより、精密プレス成形用成形型の寿命を伸ばすことができ、安定して精密プレス成形を行うことができ、特に非球面レンズ等の光学部品の製造に好適に用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

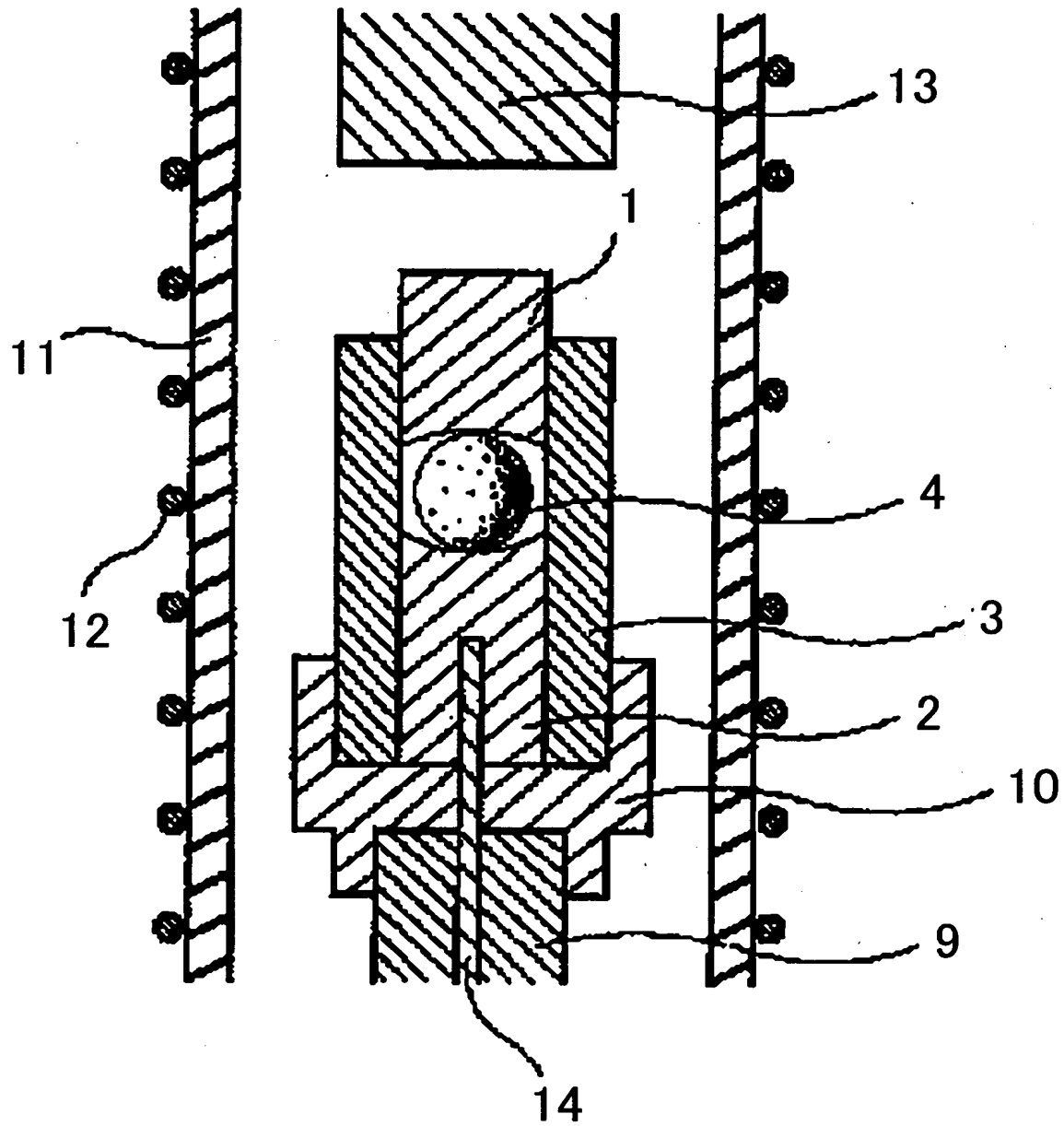
【図 1】 本発明の光学ガラスからなる精密プレス成形素材を精密プレス成形するためのプレス装置の概略図である。

- 1 … 上型
- 2 … 下型
- 3 … 案内型
- 4 … ガラスプリフォーム（精密プレス成形素材）
- 9 … 支持棒
- 10 … 支持台
- 11 … 石英管
- 12 … ヒーター
- 14 … 熱電対

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 精密プレス成形品の量産化に適用可能な高屈折率及び高分散特性、主として屈折率 n_d が1.7～2.0、アッベ数 v_d が20～32の範囲の光学恒数を有する光学ガラス、光学部品及び精密プレス成形素材を提供すること。

【解決手段】 モル%表示したときに、ガラス成分として、 P_2O_5 を12～34%、 B_2O_3 を0.2～15%（但し、 P_2O_5 と B_2O_3 の合計含有量が15～35%）、 WO_3 を2～45%、 Nb_2O_5 を0～25%、 TiO_2 を0～10%（但し、 WO_3 と Nb_2O_5 と TiO_2 の合計含有量が20～45%）、 BaO を0～25%、 ZnO を0～20%（但し、 BaO と ZnO の合計含有量が30%未満）、 Li_2O を2～30%、 Na_2O を2～30%、 K_2O を0～15%（但し、 Li_2O と Na_2O と K_2O の合計含有量が10～45%）、 CaO を0～10%、 SrO を0～10%、 Al_2O_3 を0～5%、 Y_2O_3 を0～5%、 Sb_2O_3 を0～1%、 As_2O_3 を0～1%含み、前記成分の合計含有量が94%以上である光学ガラス。この光学ガラスよりなる光学部品または精密プレス成形素材。

【選択図】

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

氏 名 ホーヤ株式会社